

⑫ 公開特許公報 (A) 平2-233632

⑬ Int. Cl.⁵
 C 07 C 31/20
 B 01 J 23/84
 C 07 C 29/149
 // C 07 B 61/00

識別記号 B 8827-4H
 3 1 1
 3 0 0

⑭ 公開 平成2年(1990)9月17日

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 1, 4-ブタンジオールの製法

⑯ 特願 平1-53741

⑰ 出願 平1(1989)3月8日

⑮ 発明者 鈴木 貞勝 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内
 ⑮ 発明者 稲垣 裕之 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内
 ⑮ 発明者 上野 廣 埼玉県入間郡大井町西鶴ヶ岡1丁目3番1号 東亜燃料工業株式会社総合研究所内
 ⑯ 出願人 東燃料株式会社 東京都千代田区一ツ橋1丁目1番1号
 ⑯ 代理人 弁理士 内田 明 外2名

明細書

1. 発明の名称

1, 4-ブタンジオールの製法

2. 特許請求の範囲

(1) 無水マレイン酸および/または無水コハク酸を接触水素化して1, 4-ブタンジオールを製造する方法において、銅およびマンガンを含む触媒の存在下に、気相で反応を行うことを特徴とする1, 4-ブタンジオールの製法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は1, 4-ブタンジオールの製法に関し、さらに詳しくは、無水マレイン酸および/または無水コハク酸を、触媒の存在下に気相で接触水素化して1, 4-ブタンジオールを製造する方法に関する。

従来の技術

1, 4-ブタンジオールはポリブチレンテレフタレート樹脂やポリウレタン樹脂などの原料・

として有用な化合物である。従って、1, 4-ブタンジオールの安価でかつ効率のよい製法の開発が強く望まれている。

ところで従来、無水マレイン酸および/または無水コハク酸またはそれらの誘導体の接触水素化による、ターブチロラクトンまたは1, 4-ブタンジオールの製法としては、以下のようなものが開示されている。

(イ) 無水マレイン酸または無水コハク酸などを亜鉛-銅-クロムからなる触媒を用い、気相にて接触水素化するターブチロラクトンの製法(特公昭44-32567号公報)。

(ロ) 無水マレイン酸および/または無水コハク酸を、酸化銅-酸化ベリリウム-酸化亜鉛還元触媒存在下に、気相で接触水素化することによるターブチロラクトンの製法(特公昭47-23294号公報)。

(ハ) 無水マレイン酸および/またはマレイン酸をVII族およびVIII族の元素または化合物を含む触媒の存在下に、液相で水添することに

による 1, 4-ブタンジオールの製法（特開昭51-133212号公報）。

(二) マレイン酸ジエステルまたはフマル酸ジエステルなどを亜クロム酸銅触媒の存在下に、気相で水素添加分解して、1, 4-ブタンジオールを製造する方法（特開昭61-22035号公報、特表昭62-501702号公報）などである。

また、本発明者らも、無水マレイン酸および／または無水コハク酸を酸化銅-酸化亜鉛触媒の存在下に、気相にて接触水素化を行うことによる1, 4-ブタンジオールの製法を提案している（特願昭63-175062号）。

発明が解決しようとする課題

しかしながら上記に開示された製法では、以下のような問題点を有していた。すなわち、無水マレイン酸および／または無水コハク酸を触媒の存在下、気相で接触水添する方法においては、本発明者らが提案した方法を除いて、アーブチロラクトンしか生成せず、目的とする1,

本発明は無水マレイン酸および／または無水コハク酸から1, 4-ブタンジオールを製造するに際し、設備費および運転費が高い、プロセスが複雑化するという従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであり、1, 4-ブタンジオールの安価でかつ効率のよい製法を提供することを目的としている。

課題を解決するための手段

発明の要旨

本発明者らは、ジエステルを経由せず、無水マレイン酸および／または無水コハク酸の直接水添を低圧下で行って、1, 4-ブタンジオールが製造できうればそのメリットは大きいと考え、その気相水添法を種々検討した。

また、従来、無水マレイン酸および／または無水コハク酸の気相水添においてアーブチロラクトンしか得られていないのは、いずれも低い水素／原料比かつ常圧近辺で反応を行っているためであると考え、従来より高い水素／原料比および気相を保てる範囲内の加圧下で水素化反

1-ブタンジオールが得られないという問題点があった。また、無水マレイン酸および／またはマレイン酸を触媒の存在下、液相で水添する方法においては約200kg/cm²という高圧を必要とし、従って膨大な設備費および運転費が必要であるという問題点があった。さらに、マレイン酸ジエステルなどを触媒の存在下で、気相で水添分解する方法においては、上記のような高圧は必要としないが、無水マレイン酸をジエステル化する工程が必要となりプロセスが極めて複雑になるという問題点があった。すなわち、モノエステルをジエステルに変換する反応は平衡反応であるため、充分に反応を進行させるためには2段階の反応工程が必要となり、モノエステル化の工程を含めると3段階の反応工程の追加が必要である。

また、従来、無水マレイン酸および／または無水コハク酸の気相における接触水添し、1, 4-ブタンジオールを製造する方法は知られていなかった。

応を行ったところ高収率で1, 4-ブタンジオールを製造しうることを見出し、本発明を完成するに至った。

すなわち、本発明は無水マレイン酸および／または無水コハク酸を接触水素化して1, 4-ブタンジオールを製造する方法において、銅およびマンガンを含む触媒の存在下に、気相で反応を行うことを特徴とする1, 4-ブタンジオールの製法に関するものである。

触媒

本発明で用いられる触媒は、通常は予め酸化銅-酸化マンガン触媒を還元したものである。このような触媒は、たとえば水に硝酸銅などの銅化合物および硝酸マンガンなどのマンガン化合物を溶解し、加温攪拌下に炭酸ナトリ水溶液を溶液が中性になるまで滴下混合し、得られた固体を濾過により、回収し、乾燥、焼成工程を経た後、成形機を用いて所定の形状に成形することにより調製する。この調製法では酸化銅-酸化マンガン触媒が得られる。

本発明の触媒の還元は、たとえば、2容量%の水素を含む窒素ガスを触媒に対して、常温・常圧換算でのガス空間速度 (G. H. S. V.、以下、G. H. S. V. は、すべて常温・常圧換算値で示す。) 2400時間⁻¹程度で数十kg/cm²Gの加圧下に170℃にて1昼夜流通後、さらに水素濃度を徐々に上げ100容量%として、触媒床温度200℃にて数時間流通することにより処理を行う。

溶媒

本発明で用いられる溶媒は特に限定しないが、たとえば、ターブチロラクトン、テトラヒドロフラン、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、1、4-ジオキサンなどが用いられる。このうちターブチロラクトンは、無水マレイン酸および無水コハク酸の良溶媒であるとともに水添生成物の一つであり、かつ1,4-ブタンジオールの中間体と考えられるので特に好ましい。また溶媒は用いなくともよい。

接触条件

但し、水素ガス/原料モル比が50未満であると、反応速度の低下および炭素状物質の生成による触媒劣化を引起し易く、一方1500を超えると大量の水素をリサイクルしなければならないので経済的に不利となりいずれも好ましくない。

発明の効果

本発明の方法により、無水マレイン酸および/または無水コハク酸から1,4-ブタンジオールを1段階反応にて高収率で得ることができ。また、無水マレイン酸および/または無水コハク酸のジエステル化工程を経由しないため、プロセスを著しく簡略化できうる。さらに、液相水添技術と比較して、はるかに低圧下で1,4-ブタンジオールを製造することができるので、設備費および運転費を低減できるという効果が得られる。

以下、本発明を実施例により説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

実施例1

無水マレイン酸および/または無水コハク酸と水素ガスとの混合気体と触媒との接触は、従来から知られている方法の中から適宜選択できる。たとえば、混合気体と接触とを固定床方式で接触させる方法、移動床方式で接触させる方法、流動床方式で接触させる方法などを採用することができる。また場合によっては、混合気体と触媒を回分方式で接触させることもできる。

無水マレイン酸および/または無水コハク酸と水素ガスとの混合気体と触媒との接触時間は、G. H. S. V. で 1000 ~ 100000 時間⁻¹、好ましくは 1500 ~ 20000 時間⁻¹程度である。

本発明における反応温度は 170 ~ 280℃ 程度であり、反応圧力は 10 ~ 100 kg/cm²G 程度であり、無水マレイン酸および/または無水コハク酸に対する水素ガスのモル比は 50 ~ 1500 程度である。反応温度、反応圧力および水素ガス/原料モル比は系を気相に保ちうる範囲から適宜選択される。

銅、マンガン、カリウムを金属としてそれぞれ 1.5.3 重量%、42.0 重量% および 0.9 重量% 含有する市販の銅-マンガン系酸化物触媒

(東洋シーシーアイ製商品名 KCG) 1.5 cc を固定床反応器 (15 mm φ × 600 mm) に充填し、窒素気流中で 40 kg/cm²G に加圧するとともに 170℃ に加熱した。その後、窒素気流中に水素を徐々に添加して、2容量%の水素を含む窒素ガスを 40 kg/cm²G、170℃、G. H. S. V. 2400 時間⁻¹ にて 1 晚流通した。さらに触媒床温度が 200℃ を超えないように注意しながら、水素濃度を徐々に上げ 100容量%の水素とし、40 kg/cm²G、200℃、G. H. S. V. 2400 時間⁻¹ にて 2 時間還元処理を行った。

上記の固定床反応器を 230℃ に加熱した後、無水マレイン酸のターブチロラクトン溶液 (無水マレイン酸/ターブチロラクトン = 1/1 モル比) および水素を無水マレイン酸およびターブチロラクトンの和 1 モルに対し 200 モルの割合で 40 kg/cm²G の加圧下 G. H. S. V. 7200

時間⁻¹の条件下で流通した。生成物はガスクロマトグラフィーにより分析し、生成物の同定はGC-MSによって行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、1, 4-ブタンジオールが67.2モル%、テトラヒドロフランが5.4モル%およびn-ブタノールが4.8モル%生成した。その他にn-ブロパノールが微量生成したが、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例2

触媒の還元処理時の圧力および反応圧力を1.5 kg/cm² G、反応温度を210°C、無水マレイン酸とn-ブチロラクトンのモル比を1/3、G.H.S.V.を3200時間⁻¹とした以外は、実施例1と同様にして触媒の還元処理および1, 4-ブタンジオールの製造を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、1, 4-ブタンジオールが70.6モル%、テト

75°Cに保ちながら攪拌下に1モル/lの濃度の炭酸ナトリウム水溶液を、溶液のpHが7.1になるまで滴下し、その後約80°Cに保って90分間攪拌を続けた。放冷後、得られた固体を濾別し、60°Cの温水約10lを用いて通水洗浄した。引き続き、空気を送気しながら、120°C、12時間乾燥し、さらに400°Cにて3時間焼成して50gの固体を得た。この固体を成形、粉碎後6~10メッシュをふるいとり、酸化銅および酸化マンガンからなる固体触媒を得た。得られた触媒の銅およびマンガンの金属としての含有量はそれぞれ21.2重量%および40.6重量%であった。

上記で調製した触媒15ccを用いて、実施例2と同様にして触媒の還元処理および1, 4-ブタンジオールの製造を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、1, 4-ブタンジオールが56.0モル%、テトラヒドロフランが4.2モル%およびn-ブタノ

ラヒドロフランが4.8モル%およびn-ブタノールが6.4モル%生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例3

銅、マンガンを金属としてそれぞれ22重量%および50重量%含有する市販の銅マンガン系酸化物触媒（日産ガードラー製商品名N140）を用いた以外は、実施例2と同様にして触媒の還元処理および1, 4-ブタンジオールの製造を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、1, 4-ブタンジオールが22.4モル%、テトラヒドロフランが1.8モル%およびn-ブタノールが0.8モル%生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例4

硝酸銅 (Cu(NO₃)₂ · 3H₂O) 48.32 g および硝酸マンガン (Mn(NO₃)₂ · 6H₂O) 114.83 g を水600mlに溶解した。この溶液を70~

ホールが10.4モル%生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例5

無水マレイン酸を無水コハク酸に代えた以外は、実施例2と同様にして触媒の還元処理および1, 4-ブタンジオールの製造を行ったところ、実施例2とほぼ同様の反応生成物が得られた。

実施例6

実施例4で使用した還元触媒を用い、無水マレイン酸の1, 4-ジオキサン溶液（無水マレイン酸/1, 4-ジオキサン=1/3モル比）および水素を無水マレイン酸1モルに対し800モルの割合で、210°C、40kg/cm² Gの加圧下、G.H.S.V. 1600時間⁻¹の条件下で流通した。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100モル%であり、供給した無水マレイン酸に対して、1, 4-ブタンジオールが92.1モル%およびテトラヒドロフランが6.3モル%生成した。

尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例 7

実施例 4 で使用した還元触媒を用い、溶媒を使用せずに、無水マレイン酸と水素の混合気体(1:600 モル比)を220℃、60 kg/cm² の加圧下、G.H.S.V. 4800 時間⁻¹の条件下で流通した。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100モル%であり、供給した無水マレイン酸に対し、1,4-ブタンジオールが95.4モル%およびテトラヒドロフランが2.6モル%生成した。尚、無水コハク酸は生成物中より検出されなかった。

実施例 8

無水マレイン酸のターブチロラクトン溶液の代わりに、無水マレイン酸と無水コハク酸をターブチロラクトンに溶解した溶液(無水マレイン酸/無水コハク酸/ターブチロラクトン=3/1/4 モル比)を用い、水素を無水マレイン酸、無水コハク酸およびターブチロラクトンの

和1モルに対し200モルの割合で流通した以外は実施例1と同様にして触媒の還元処理および反応を行った。

その結果、無水マレイン酸の転化率は100モル%であり、供給した無水マレイン酸と無水コハク酸の和に対して、1,4-ブタンジオールが70.4モル%、テトラヒドロフランが6.5モル%およびn-ブタノールが3.9モル%生成した。

代理人 内田 明
代理人 萩原 亮一
代理人 安西 篤夫

手 続 補 正 書

平成1年6月22日

特許庁長官 吉田文毅殿

1. 事件の表示 平成1年特許願第53741号

2. 発明の名称 1,4-ブタンジオールの製法

3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住 所 東京都千代田区一ツ橋一丁目1番1号

名 称 東亜薬料工業株式会社

代表者 中原伸之

4. 代理人

住 所 東京都港区虎ノ門一丁目16番2号

虎ノ門千代田ビル

電話(504)1894番

氏名 弁理士(7179) 内田 明
(ほか2名)

5. 補正命令の日付 自発補正

6. 補正により増加する発明の数 なし

1. 6 22

7. 補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の欄

8. 補正の内容

- (1) 明細書第2頁下から第2行目で第2番目の「VII族」を「VIII族」と訂正する。
- (2) 明細書第7頁下から第7行目の「1,4-ジオイサン」を「1,4-ジオキサン」と訂正する。
- (3) 明細書第9頁第2行目の「低下みおよび」を「低下および」と訂正する。
- (4) 同第9頁第10行目の「1段階反応にて高収率で得ることができる。」を「1段反応にて高収率で得ることができる。」と訂正する。
- (5) 明細書第10頁下から第4行目の「アーフチロラクトン」を「ターブチロラクトン」と訂正する。
- (6) 明細書第11頁下から第5行目の「一,四」を「1,4」と訂正する。
- (7) 明細書第16頁第4行目の「無水マレイン酸の転化率は100」を「無水マレイン酸お

よび無水コハク酸の転化率はともに100%
と訂正する。